

几种有机物对紫色土镉的溶出效应 与吸附-解吸行为影响的研究*

魏世强 木志坚 青长乐
(西南农业大学资源与环境学院, 重庆 400716)

摘要 研究了天然有机物胡敏酸和富里酸, 螯合剂 EDTA 和 DTPA 和四种简单有机酸对紫色土镉的溶出效应和吸附解吸行为的影响。结果表明, 供试八种有机物均能显著促进镉从紫色土中的溶出。作用大小顺序为: EDTA \geq DTPA > 柠檬酸 > 胡敏酸 > 草酸 > 富里酸 > 酒石酸 \geq 水杨酸。有机物对土壤镉溶出和迁移的影响是其对土壤镉吸附和解吸综合作用的结果。有机物显著降低了紫色土对镉的吸附, 其作用大小顺序与其对镉的溶出能力的相对大小顺序一致, 同时也改变了吸附镉的解吸特性。有机物影响下, 紫色土镉的吸附动力学模型以双常数方程拟合最佳。而吸附等温曲线以 Freundlich 方程拟合最好, 吸附常数 n 与有机物对土壤镉的溶出率之间存在良好的相关性。

关键词 有机物, 紫色土, 镉, 溶出效应, 吸附, 解吸

中图分类号 S153

重金属是受到人们广泛关注的主要环境污染物。由于污水灌溉、采矿、工业三废排放、施用污泥和磷肥、城市生活垃圾堆放等众多原因, 农业土壤的镉污染日益严重^[1,2]。陆生生态系统中, 土壤镉污染危害主要通过食物链实现, 危害范围一般局限于污染区本地。而有机物的存在和参与, 可显著影响重金属在环境中的循环。其中, 简单有机物能促进重金属从土壤中溶出, 加速重金属的循环, 扩大其污染面。在环境中广泛存在大量的各类有机物。包括腐殖质, 其主要成分为富里酸和胡敏酸; 动植物残体分解和植物生长过程中分泌的多种简单有机酸; 以及工业污水排放中含有的多种有机物, 如螯合剂 EDTA、DTPA 等。这些有机物对于土壤和环境中的重金属的迁移、生物有效性的影响正日益受到关注^[3-5]。一般认为有机物对于提高重金属的溶解作用, 主要通过其还原、酸解、络合或螯合能力而实现^[6]。但对于所涉及的化学机制仍缺乏了解。

本文研究环境中几种主要有机物对紫色土镉的溶出效应, 探讨有机物对紫色土镉吸附解吸行为的影响及其与镉溶出能力之间的关系, 为土壤镉污染的控制和阐明镉的生物地球化学循环提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

供试土壤为中性紫色土, 采自重庆市北碚区西南农业大学气象站附近。土壤经风干后去除有机物残体, 磨细后过 0.25 mm 筛备用。供试土壤 pH 为 6.71, CaCO₃ 含量为 0.31 g kg⁻¹, 有机质含量为 18.3 g kg⁻¹, CEC 为 16.6 cmol kg⁻¹, 含粘粒 342.5 g kg⁻¹, 全镉为 0.52 mg kg⁻¹。

供试有机物包括腐殖酸: 胡敏酸、富里酸; 简单有机酸: 草酸、柠檬酸、酒石酸、水杨酸; 和人工合成螯合物: EDTA、DTPA。腐殖酸采用 0.01 mol L⁻¹ NaOH 提取自重庆市缙云山森林土壤腐殖质层, 提取分离方法见文献^[7], 分离后的腐殖酸用去离子水半透膜反复透析纯化。最后所得胡敏酸和富里酸 C、N 含量分别为 C10.1 mg ml⁻¹ 和 N 0.72 mg ml⁻¹, C 1.5 mg ml⁻¹ 和 N 0.12 mg ml⁻¹。简单有机酸和人工合成螯合物采用分析纯试剂。

1.2 实验方法

有机物对土壤镉的溶出能力 本研究采取静态提取法比较不同有机物对于土壤镉的相对溶出能

* 国家自然科学基金项目(40071049)、国家博士后基金(批准号: 10129)和西南农业大学博士后基金资助

收稿日期: 2001-02-20; 收到修改稿日期: 2001-12-29

力。过 0.25 mm 筛风干土样, 加入镉 (CdCl_2) Cd 100 mg kg^{-1} , 充分拌匀, 在室温下陈化三周后备用。称取 1.00 g 土样于 100 ml 塑料离心管中。用系列有机酸浓度按 1:20 土水比, 在 $298 (\pm 0.5) \text{ K}$ 温度下恒温振荡 1 h 提取土壤镉, 离心分离后, 测定上清液中镉的浓度。用 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液配制有机酸系列浓度为: 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 和 2.0 mmol L^{-1} 。腐殖酸系列浓度按 C 100 mg L^{-1} 相当于 0.5 mmol L^{-1} 有机酸折算配制^[8]。

有机物对紫色土镉吸附动力学特征的影响 准确称取 1.00 g 土样于 100 ml 塑料离心管中, 按 1:20 土水比, 分别加入含有和不含有 0.5 mmol L^{-1} 有机酸的用 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 配制的 Cd 40 mg L^{-1} 镉溶液, 在 $298 (\pm 0.5) \text{ K}$ 温度下恒温振荡, 振荡时间分别为 5、10、20、40、60、120、360、720、1 440 min, 分别在各时间段取出离心管, 以 2000 r min^{-1} 转速离心 3 min, 测定上清液镉浓度, 根据加入液与平衡液的浓度差, 按下式计算不同平衡时间的土壤吸附量^[9]:

$$S_t = (C_i - C_t) \times V/m$$

S_t 为 t 时间段内土壤对镉的吸附量, C_i 为加入液中镉浓度, C_t 为时间为 t 时的平衡液中镉的浓度, V 为平衡液体积, m 为土重。

有机物对紫色土镉吸附解吸行为的影响 准确称取 1.00 g 土样于 100 ml 塑料离心管中, 按 1:20 土水比, 分别加入含有和不含有 0.5 mmol L^{-1} 有机酸的用 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 配制的系列镉浓度溶液, 在 $298 (\pm 0.5) \text{ K}$ 温度下恒温振荡 2 h, 在静置 24 h 后, 离心测定上清液镉浓度和 pH 值。镉系列浓度为 Cd 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 mg L^{-1} 。根据加入液与平衡液的浓度差按相同公式计算土壤镉吸附量。离心管中的土样, 用去离子水冲洗 3 次后, 留作解吸实验用。

等温解吸实验 上述等温吸附试验土样, 用 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ (对照) 或 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 + 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ 相应有机物作为解吸剂。按 1:20 土水比, 在 $298 (\pm 0.5) \text{ K}$ 温度下恒温振荡 2 h, 离心测定上清液镉浓度和 pH 值。

以上实验均重复 3 次。

1.3 测定方法

土壤基本性质和腐殖质 C、N 含量测定方法参见文献[10]。上清液中的镉, 用原子吸收分光光度法测定, pH 用酸度计直接测定。

2 结果与分析

2.1 不同有机物对紫色土镉的相对溶出能力

有机物对土壤镉的溶出能力与其浓度、酸度、分子大小和螯合性能等因素有关。当提取液中不含有机物时, 平衡液中溶出镉的浓度 $0.02 \sim 0.05 \mu\text{g ml}^{-1}$, 占土壤添加镉量的 0.4% ~ 1%。这说明正常情况下, 镉难以从土壤中淋出。但当溶液中存在有机物时, 镉的溶出量迅速增加(图 1)。而且溶出量随浓度的变化关系随有机物种类的不同而表现出显著差异。以人工合成螯合剂对镉的溶出能力最强, 比有机酸高出约一个数量级, 其中, DTPA 的溶出能力略高于 EDTA, 但两者差异不大。当溶液中螯合剂浓度为

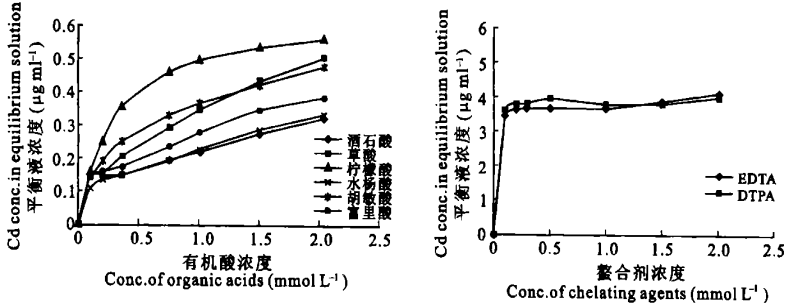


图 1 不同浓度有机物对紫色土中镉的溶出能力

Fig. 1 Dissolving ability of organic substances for cadmium in purple soil

0.1 mmol 时, 溶出镉的浓度就已接近最大值, 此时溶出镉已占添加镉总量的 80% 左右: $\frac{\text{溶出镉量}}{\text{外源镉量}} = \frac{4 \times 10^{-6} \times 20}{100 \times 10^{-6}} = 80\%$ 。随其浓度的继续增加, 平衡液镉浓度基本保持不变, 这可能是因为残余的添加镉已转变为铁锰结合态、或土壤矿物结合态而很难被溶出。已有报道表明废水, 特别是工业废水中存在一定量的人工合成螯合剂, 在一些河流、湖泊中也检出有 EDTA 和 DTPA^[8]。尽管其浓度一般不高, 但在土壤镉的迁移和水体镉污染中可能起着重要作用。

从图 1 还可看出, 随着有机酸浓度的增加, 平衡液中镉的浓度也相应增加。在有机酸浓度小于 0.1 mmol L⁻¹ 时, 不同有机酸处理平衡液中镉的浓度差别不大。随着有机酸浓度的进一步增加, 各有机酸处理平衡液中镉浓度的增加趋势则明显不同。回归分析表明, 有机酸浓度 (x , mmol L⁻¹) 与镉溶出量 (y , μg ml⁻¹) 之间的关系能很好地用多项式方程: $y = ax^3 - bx^2 + cx + d$ 加以描述, 决定系数 R^2 在 0.89 以上。方程系数 a, b, c, d 反映了不同有机酸的行为差异。六种有机酸的回归关系式分别为:

$$\text{草 酸: } y = 0.084 3x^3 - 0.335 1x^2 + 0.562 6x + 0.041 \quad R^2 = 0.976 5$$

$$\text{柠檬酸: } y = 0.218 9x^3 - 0.875 0x^2 + 1.134 2x + 0.036 \quad R^2 = 0.984 9$$

$$\text{酒石酸: } y = 0.087 3x^3 - 0.307 6x^2 + 0.399 5x + 0.052 \quad R^2 = 0.893 0$$

$$\text{水杨酸: } y = 0.075 7x^3 - 0.279 9x^2 + 0.398 5x + 0.039 \quad R^2 = 0.946 6$$

$$\text{胡敏酸: } y = 0.146 8x^3 - 0.563 4x^2 + 0.755 4x + 0.040 \quad R^2 = 0.974 9$$

$$\text{富里酸: } y = 0.073 3x^3 - 0.289 9x^2 + 0.451 5x + 0.052 \quad R^2 = 0.932 5$$

几种有机酸对镉的相对溶出能力随浓度的变化有所差异, 在有机酸浓度为 0.1~1 mmol L⁻¹ 时, 上述回归方程的 2 次项和 3 次项数值较小, 1 次项偏回归系数 C 值较好地反映了不同有机酸对紫色土镉溶出能力的相对强弱: $\frac{\partial y}{\partial x} \approx c$, 其顺序为: 柠檬酸 > 胡敏酸 > 草酸 > 富里酸 > 酒石酸 ≥ 水杨酸 (图 1)。在此条件下, 镉的溶出量占添加镉总量的 4%~12%, 远低于螯合剂对镉的溶出量。但由于环境中此类有机酸的广泛存在, 它们在促进土壤镉的迁移和循环中也将起着重要作用。

有机物对土壤中镉的溶出存在多种复杂作用方式, 可能的机制包括: 有机物本身酸度的影响; 对镉的络(螯)合作用而改变其吸附行为; 以及对吸附位点的掩蔽或活化作用等。表 1 分析结果表明, 各有机酸处理平衡液 pH 值较对照明显降低, 说明酸度是影响镉溶出的重要因素之一, 这与过去已有研究结果一致。但各有机酸处理平衡液酸度与镉溶出量之间无明显相关关系, 如草酸处理平衡液 pH 最低, 螯合剂 pH 最高, 但镉溶出量却以螯合剂最高。表明除酸度外, 有机物还通过络(螯)合作用等影响镉的溶出和迁移。因此, 本研究将进一步分析有机物对紫色土对镉吸附解吸行为的影响。

表 1 不同浓度有机物处理平衡液 pH 值

Table 1 pH values of equilibrium solutions at different concentrations of organic substances

处理 Treatment	有机物浓度 Conc. of organic substances		
	0.5 mmol L ⁻¹	1 mmol L ⁻¹	2 mmol L ⁻¹
对照(空白)	6.85	6.72	6.75
草 酸	4.12	3.95	3.87
酒石酸	4.48	4.28	3.98
柠檬酸	4.60	4.34	4.20
EDTA	4.85	4.43	4.18
DTPA	4.80	4.26	4.15
水杨酸	4.78	4.21	4.07
胡敏酸	4.63	4.52	4.43
富里酸	4.41	4.35	4.21

2.2 有机物对紫色土镉吸附动力学的影响

2.2.1 有机物对紫色土镉吸附动力学的影响

由图2可以看出, 供试各种有机物均能明显降低紫色

土对镉的吸附, 降低程度与有机物种类关系密切。与对照相比, EDTA 和 DTPA 降低紫色土对镉的吸附作用最为明显。EDTA 降低幅度为 23.8% ~ 26.3%, 平均降幅为 25.4%; DTPA 降低幅度为 22.2% ~ 25.1%, 平均为 24.4%; 而柠檬酸的作用次之, 降低幅度为 10.8% ~ 16.2%, 平均降幅为 13.1%; 抑制作用最差的是酒石酸, 降低幅度为 2.4% ~ 11.0%, 平均降幅为 5.7%。紫色土上不同有机物降低镉吸附能力的次序依次为 EDTA > DTPA > 柠檬酸 > 胡敏酸 > 草酸 > 富里酸 > 水杨酸 > 酒石酸。这一次序与这些有机物对紫色土镉的溶出能力的相对强弱顺序十分吻合, 说明有机物通过影响紫色土对镉的吸

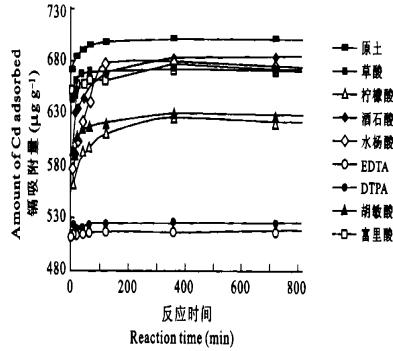


图 2 不同有机物存在下紫色土镉的吸附动力学

Fig. 2 Kinetics of Cd adsorption by purple soil at the presence of different organic substances

附性能而改变镉在土壤中的迁移活性。从图 2 还可以看出, 曲线之间存在交叉, 可能是由于供试有机物对不同能位土壤吸附镉的影响差异所致。

2.2.2 紫色土对镉的吸附动力学模型 采用一级动力学方程、Elovich 方程、抛物线扩散方程、和双常数方程对实验数据进行拟合。模型拟合程度的好坏可用相关系数(r)和标准误(SE)来判断, 即 r 值愈大, SE 值越小, 拟合愈好。结果(表 2)表明, 描述有机物对土壤镉吸附量影响的最优动力学方程为双常数方程, 其次为抛物线扩散方程和一级动力学方程, 最差模型为 Elovich 方程。由此可以初步认为供试有机物对紫色土镉吸附的影响不是简单的一级反应, 不同能位的吸附速率存在显著差异。

表 2 四种动力学方程的相关系数(r)和标准误(SE) (298 ± 0.5 K)

Table 2 Correlation coef. (r) and standard error (SE) of four kinetic equations for cadmium adsorption

处理 Treatment	一级动力学方程 First-order equation $\log(1 - S_t/S_m) = a - kt$		Elovich 方程 Elovich equation $S_t = a + b \ln t$		双常数方程 Double-constant equation $\log S_t = \log a + b \log t$		抛物线扩散方程 Parabolic diffusion equation $S_t/S_m = Rt^{1/2} + C$	
	$R^{1)}$	SE ²⁾	r	SE	r	SE	r	SE
对照	0.907 3	0.215	0.934 3	4.148	0.920 6	0.003	0.788 1	0.010
草酸	0.731 3	0.375	0.848 3	8.514	0.841 2	0.006	0.694 8	0.017
柠檬酸	0.823 3	0.443	0.953 2	6.884	0.949 4	0.005	0.833 9	0.020
酒石酸	0.908 6	0.316	0.960 3	8.934	0.953 3	0.007	0.822 0	0.027
水杨酸	0.490 3	0.673	0.927 8	16.053	0.927 7	0.011	0.763 8	0.041
EDTA	0.667 5	0.268	0.900 4	0.962	0.868 2	0.001	0.730 8	0.003
DTPA	0.960 5	0.090	0.795 8	1.831	0.846 3	0.002	0.861 6	0.003
胡敏酸	0.724 8	0.431	0.932 6	5.393	0.930 9	0.004	0.782 7	0.015
富里酸	0.820 8	0.902	0.891 0	4.692	0.887 7	0.003	0.886 0	0.007

1) $p_{0.05} = 0.632$, $p_{0.01} = 0.765$, $n = 10$; 2) SE 为标准误

2.2.3 有机物对紫色土镉吸附速率的影响 利用有机物对土壤镉吸附量影响的动力学方程拟合最优的双常数方程, 分别计算镉吸附量为最大吸附量的 90% ($90\% S_m$) 时和达到平衡所需反应时间, 记为

$t_{90\%}$ 和 t_{eq} , 得表 3。由表可以看出, 紫色土镉吸附量达到平衡吸附量的 90% 所需时间在 10 min 内, 但达到平衡所需时间却要长得多。这说明紫色土高能位的吸附为快反应, 但低能位的吸附为慢反应过程, 而且高能位的镉吸附量远高于低能位的吸附量。有机物对紫色土镉的吸附速率存在显著影响。与对照相比, 人工合成螯合剂 EDTA 和 DTPA 极显著地促进了镉的吸附速率, 反应达到平衡所需时间几乎可以忽略; 而各种简单有机酸则显著降低镉的吸附速率, 吸附平衡所需时间最长的是水杨酸和酒石酸。这意味着各种简单有机酸对土壤中镉迁移活性的影响为慢反应过程。

表 3 由双常数方程得到的 90% 吸附平衡和吸附平衡时间

Table 3 90% of adsorbing equilibrium and its time needed calculated by a double constant equation

处理 Treatment	最大平衡吸附量 Maximum amount of Cd adsorbed at equilibrium ($S_m, \mu\text{g g}^{-1}$)	90% 吸附平衡所需时间 Time needed for 90% of adsorbing equilibrium $t_{90\%}$ (min)	吸附平衡时间 Time for establishment of adsorbing equilibrium t_{eq} (min)
对照(原土)	705	2.5×10^{-4}	249
草酸	680	5.03	507
柠檬酸	626	1.11	465
酒石酸	686	7.91	787
水杨酸	675	8.21	846
EDTA	518	极快	极快
DTPA	529	极快	极快
胡敏酸	630	3.4×10^{-2}	428
富里酸	676	1.4×10^{-4}	654

2.3 有机物对紫色土镉吸附-解吸行为的影响

2.3.1 等温吸附实验 不同有机物存在下, 紫色土镉的等温吸附曲线见图 3。由图可以清楚地看出, 各种有机物均显著降低了紫色土对镉的吸附。表现为相同平衡液浓度下, 存在有机物时镉的吸附量均低于对照。由图 3A 可见, 不同有机物抑制紫色土对镉的吸附能力大小顺序为: DTPA \geq EDTA > 柠檬酸 > 胡敏酸 > 富里酸 > 草酸 > 水杨酸 > 酒石酸。例如, 当添加镉的浓度为 $200 \mu\text{g g}^{-1}$, 对照(原土)及上述各种有机物存在时, 镉的吸附率(吸附量占添加镉量的百分比)分别为: 86.3%, 55.0%, 51.2%, 69.1%, 72.4%, 75.6%, 80.6%, 83.2% 和 85.0%。这一结果与吸附动力学研究相吻合, 并与这些有机物对紫色土镉的溶出能力的相对强弱顺序基本一致。说明有机物同时影响土壤对镉的吸附速度和吸附能力。

分别采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对紫色土镉的等温吸附进行拟合:

Langmuir 方程: $S = \frac{kS_m C}{1 + kC}$ 。S 为镉吸附量, S_m 为最大吸附量, K 为与结合能有关的常数, C 为平衡液镉浓度。

Freundlich 方程: $S = kC^n$ 。K、n 为与土壤性质有关的常数。

拟合结果表明, Langmuir 方程能较好地描述对照及除柠檬酸以外的低分子有机酸存在时镉的吸附过程, 但对柠檬酸、EDTA 和 DTPA 存在时镉的吸附过程拟合较差。而 Freundlich 方程则能很好地描述各种有机物存在下镉的吸附过程(图 3b)。回归方程相关系数 r 值在 0.90~0.99 之间。均达到 5% 或 1% 显著水平。描述紫色土镉吸附的 Freundlich 方程常数列于表 4。由表 4 可见, 在有机物存在条件下, 吸附常数 n 明显高于对照, 而 k 值则低于对照土壤。n 值的大小似乎与所试有机物对金属离子的螯合能力紧密相关, 例如螯合剂 EDTA 和 DTPA 对应的 n 值较其它各种有机酸高 2 倍左右。进一步的分析发现, 吸附常数 n 与有机物对土壤镉的溶出率(溶出镉占添加镉量的百分数, 见 2.1 节)之间存在良好的相关性:

$$\text{有机物浓度为 } 0.5 \text{ mmol 时: } Y(\%) = 27.83n - 27.96 \quad r = 0.9729^{**} \quad (r_{0.01} = 0.834)$$

$$1 \text{ mmol 时: } Y(\%) = 28.37n - 28.20 \quad r = 0.9775^{**}$$

$$2 \text{ mmol 时: } Y(\%) = 30.15n - 28.97 \quad r = 0.973 \text{ 1}^{*}$$

说明通过对有机物对土壤镉吸附行为影响的研究, 可能预期有机物对镉的溶出迁移效应。

表 4 紫色土镉吸附的 Freundlich 方程常数

Table 4 Constants of k and n in Freundlich equation for cadmium adsorption by purple soil

常数	对照(原土)	草酸	柠檬酸	酒石酸	水杨酸	EDTA	DTPA	胡敏酸	富里酸
Constant	Control	Oxalic	Citric	Tartaric	Salicylic	EDTA	DTPA	Humic	Fulvic
K	120.22	67.42	8.91	94.77	106.55	0.043	0.078	13.68	25.05
n	0.9142	1.0510	1.6188	1.0134	1.0235	3.3195	3.8958	1.5667	1.4169

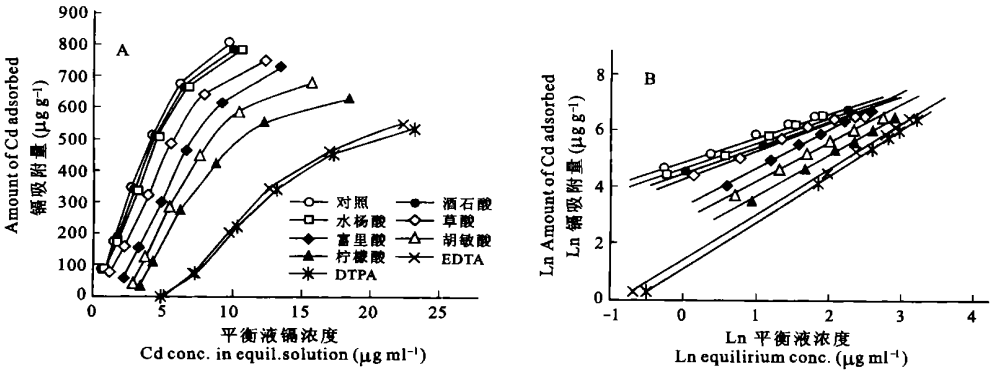


图 3 不同有机物存在下紫色土镉的等温吸附曲线

Fig. 3 Adsorption isotherm of Cd at the presence of different organic substances

2.3.2 有机物对紫色土镉解吸行为的影响 有机物不仅影响紫色土对镉的吸附, 同时也显著改变了紫色土吸附镉的解吸能力(图4)。当解吸液中不含供试有机物时, 土壤吸附镉的解吸率为 0.7% ~ 12.8%, 且随吸附镉量的增加而增加, 当土壤吸附镉量 $\geq 400 \mu\text{g g}^{-1}$ 时, 镉的解吸率稳定在 12% 左右。说明一般情况下紫色土吸附的镉, 绝大部分难以解吸。

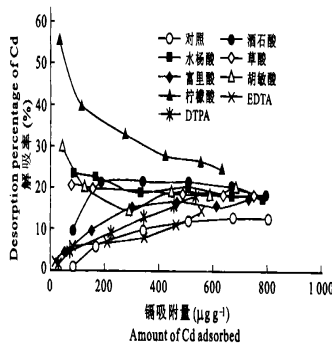


图 4 不同镉吸附量时紫色土镉的解吸率

Fig. 4 Desorbing rate of Cd in purple soil at different adsorbing amount

在各种有机物存在时紫色土吸附的镉, 当采用含有相应有机物进行解吸时, 解吸率有明显差异。其中, 螯合剂 EDTA 和 DTPA 一方面显著降低了紫色土对镉的吸附, 另一方面所吸附的镉较难解吸, 解吸率分别只有 2% ~ 15% 和 1.7% ~ 18%。说明 EDTA 和 DTPA 存在时, 吸附的镉主要为难解吸态。而柠檬酸存在时, 不仅降低了镉的吸附, 而且吸附镉的容易解吸, 解吸率最高, 为 25% ~ 56%。供试各种有机物

存在下,紫色土吸附镉的相对易解吸程度大致为:柠檬酸>酒石酸>水杨酸>草酸>胡敏酸>富里酸>DTPA>对照 \geq EDTA(图4)。这一顺序与有机物对紫色土镉吸附的抑制作用大小顺序完全不同,这反映出存在不同有机物时,紫色土吸附镉的化学机制可能有较大差别,因而所吸附的镉的解吸难易程度也明显不同。这种差异同时也反映在解吸率随吸附量的变化方面:EDTA、DTPA、富里酸和酒石酸处理的镉解吸率随吸附量的增加而增加;水杨酸和草酸处理镉的解吸率变化不大,分别为18%~23%和18%~20%之间;而柠檬酸和胡敏酸处理镉的解吸率出乎意料地随镉吸附量的增加而降低,其原因值得进一步探索。

3 讨论

供试八种有机物均能显著提高紫色土镉的溶出速度和溶出量。以人工合成螯合剂EDTA和DTPA对镉的溶出能力最强,酒石酸和水杨酸的溶出能力最弱。相对大小顺序为:EDTA \geq DTPA>柠檬酸>胡敏酸>草酸>富里酸>酒石酸 \geq 水杨酸。由于土壤和环境此类有机物的广泛存在,它们在促进土壤镉的迁移和循环中也将起着重要作用。

土壤添加各种有机物后,除酸度作用外,有机物还通过改变紫色土镉的吸附解吸行为是影响镉在土壤中的溶出迁移能力的重要原因。有机物影响下,紫色土镉的吸附动力学模型以双常数方程拟合最佳。而吸附等温曲线以Freundlich方程拟合最好。有机物降低了紫色土对镉的吸附,其作用大小顺序与其对镉的溶出能力的相对大小顺序一致,吸附常数 n 与有机物对土壤镉的溶出率之间存在良好的相关性。

不同有机物作用下紫色土吸附镉的化学机制可能有较大差别,因而所吸附的镉的解吸难易程度也明显不同。以柠檬酸存在时吸附的镉最容易解吸,而EDTA和DTPA存在时吸附的镉解吸率最低。有机物对土壤镉溶出和迁移的影响是其对土壤镉吸附和解吸作用的综合结果。从本试验可以看出,有机物与镉形成络合物的能力与其对镉的溶出能力紧密相关,也是影响土壤镉吸附解吸的重要因素。有机物可能影响土壤中金属离子形态分布^[4]、改变土壤吸附基质的性质^[11]、以及镉在溶液中的形态、稳定性和移动性^[12, 13]等,这些影响随土壤和有机物种类和性质的不同而异,其机制较为复杂,但通过对有机物存在下土壤镉吸附、解吸行为影响的研究,能较为方便地预期镉在土壤和环境中的化学行为。

参考文献

1. Wei S Q, Jarvis N. Modelling of cadmium transport in soil- crop system. *Pedosphere*, 2000, 10(1): 1~ 9
2. 王凯荣. 我国农田镉污染现状及其治理利用对策. *农业环境保护*, 1997, 16(6): 274~ 278
3. 张敬锁, 李花粉, 衣纯真, 等. 有机酸对活化土壤中镉和小麦吸收镉的影响. *土壤学报*, 1999, 36(1): 61~ 65
4. 徐仁扣. 有机酸对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. *土壤*, 1998, 30(4): 214~ 217
5. Elliott H A, Denney C M. Soil adsorption of cadmium from solution containing organic ligands. *J. Environ. Qual.*, 1982, 11: 658~ 663
6. 陈怀满等编著. 土壤- 植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996. 71~ 121
7. Stevenson J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Chichester: John Wiley & Sons, 1982. 26~ 54
8. Perdue E M, Gjessing E T. *Organic Acids in Aquatic Ecosystem*. Chichester: John Wiley & Sons, 1990. 112~ 149
9. 陆文龙, 张福锁, 曹一平, 等. 低分子量有机酸对石灰性土壤磷吸附动力学的影响. *土壤学报*, 1999, 36(2): 189~ 197
10. 李酉开. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983. 457
11. 陈怀满. 土壤对镉的吸附与解吸 I. 土壤组分对镉的吸附和解吸的影响. *土壤学报*, 1988, 25(1): 66~ 73
12. Sugiura Y, Nomoto K. Phytosiderophores: Structure and properties of mugineic acids and their metal complexes. *Structure and Bonding*, 1984, 58: 107~ 135
13. 廖敏, 谢正苗, 黄昌勇. 镉在土水系统中的迁移特征. *土壤学报*, 1998, 35(2): 179~ 185

EFFECTS OF SEVERAL ORGANIC SUBSTANCES ON THE SOLUBILITY AND ADSORPTION-DESORPTION BEHAVIORS OF CADMIUM IN PURPLISH SOIL

Wei Shi-qiang Mu Zhi-jian Qing Chang-le

(College of Resources and Environment, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716, China)

Summary

The effects of several organic substances, including natural humic acid and fulvic acid, artificial chelating agents EDTA and DTPA, and four simple organic acids on the solubility and adsorption-desorption behaviors of purplish soil for cadmium were studied. Results showed that all the organic substances tested significantly promoted the solubility of cadmium from the purplish soil, with a magnitude sequence of EDTA \geq DTPA > citric acid > humic acid > oxalic acid > fulvic acid > tartaric acid \geq salicylic acid. These effects were attributed to their comprehensive influences on the adsorption and desorption of the soil for cadmium. Organic substances remarkably inhibited the adsorption of purplish soil for cadmium. The sequence of the inhibiting effects was as same as their influences on cadmium dissolubility. Desorption characteristics of absorbed cadmium were also altered by these organic substances. At the presence of organic substances the adsorption kinetics of purplish soil for cadmium was best fitted by the double-constant equation, and the curves of isothermal adsorption was best described by Freundlich equation. The adsorption constant n in Freundlich equation was well correlated with the dissolving rate of cadmium.

Key words Organic substances, Purplish soil, Cadmium, Solubility, Adsorption, Desorption